



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

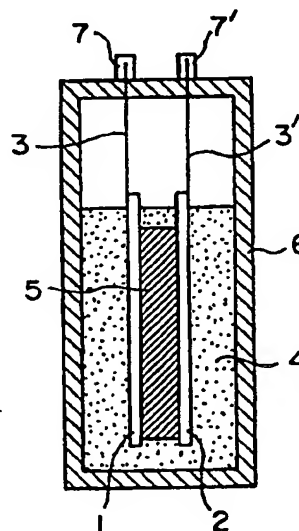
(51) 国際特許分類 6 H01M 10/40, 4/02	AI	(11) 国際公開番号 WO 95/08852 (43) 国際公開日 1995年3月30日 (30.03.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JPP4/01557 (22) 国際出願日 1994年9月22日 (22. 09. 94) (30) 優先権データ 特願平5/259403 1993年9月22日 (22. 09. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘紡株式会社 (KANEBO LTD.) (JP/JP) 〒131 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 木下 肇 (KINOSHITA, Hajime) (JP/JP) 〒534 大阪府大阪市都島区友浜町1丁目6番4-402号 Osaka, (JP) 安東信雄 (ANDO, Nobuo) (JP/JP) 〒534 大阪府大阪市都島区都島南通2丁目12番2-607号 Osaka, (JP) 姉川彰博 (ANEKAWA, Akihiro) (JP/JP) 〒534 大阪府大阪市都島区友浜町1丁目6番10-301号 Osaka, (JP) 橋本 武 (HASHIMOTO, Takeshi) (JP/JP) 〒534 大阪府大阪市都島区友浜町1丁目6番10-101号 Osaka, (JP) 羽藤之規 (HATO, Yukinori) (JP/JP) 〒534 大阪府大阪市都島区友浜町1丁目6番2-305号 Osaka, (JP)	矢田静邦 (YATA, Shizukuni) (JP/JP) 〒675-01 兵庫県加古郡播磨町西宮2丁目6番13号 Hyogo, (JP) (74) 代理人 井理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : ORGANIC ELECTROLYTE CELL

(54) 発明の名称 有機電解質電池

(57) Abstract

An organic electrolyte cell provided with a positive plate, a negative plate and an electrolyte comprising a solution of a lithium salt in an aprotic organic solvent, wherein: (1) the positive plate contains a metal oxide, (2) the negative plate is an infusible and insoluble substrate (PAS) comprising a heat-treated aromatic condensation polymer and having a polyacetylene skeleton structure with an atomic ratio of hydrogen to carbon of 0.5 to 0.05, and (3) the total lithium content of the cell and the content of lithium originating in the negative plate are at least 500 mAh/g and at least 100 mAh/g, respectively, based on the infusible and insoluble substrate as the negative plate, and which is specified in the microporous structure, grain diameter and its distribution of the infusible and insoluble substrate, the timing of doping, the condition of electrochemical treatment by an applied potential lower than the lithium potential, and the condition of heat treatment above the melting point of a thermoplastic binder after the formation of the infusible and insoluble substrate on a metallic foil. The invention provides a high-capacity and high-voltage secondary cell.



(57) 要約

正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、

- (1) 正極が金属酸化物を含むものであり、
- (2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、
- (3) 上記負極のポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体に対し、電池内に含まれる総リチウム量が500 mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100 mAh/g以上である、こと、及び負極を構成する不溶不融性基体の細孔構造、粒径及び粒径分布、又はドーブ処理の時期やLi電位以下の印加電位による電気化学的処理、不溶不融性基体を金属箔上に形成した後の熱可塑性バインダーの融点以上での加熱処理などを特定してなる陰極を特徴とする有機電解質電池であって、高容量かつ高電圧を有する二次電池を提供するものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴィエトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明 細 書

[発明の名称]

有機電解質電池

[発明の詳細な説明]

5 本発明は、負極にボリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体、正極に金属酸化物を用いた、高容量かつ高電圧を有する有機電解質電池に関する。

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池がエネルギー密度が高いことから、N i - C d 電池、鉛電池に代る電池として提案されている。

しかし、これら二次電池は繰り返し充放電を行うと正極、あるいは負極の劣化による容量低下が大きく実用に問題が残されている。特に負極の劣化はデントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレーターを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題があつた。

近時、上記問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極にL i C o O₂等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。該電池は、電池組立後、充電する事により正極のリチウム含有金属酸化物より負極にリチウムを供給し、更に放電では負極のリチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチエア型電池である。該電池は高電圧、高容量を特長とするものの、その容量は最大80～90mA h / c c (電極、セパレーター、集電材の総体積基準)程度であり、リチウム電池の特徴である高エネルギー密度を得るに至っていない。

一方、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は、一般の炭素材料に比べ大量にリチウムをドーブする事が可能であるが、該不溶不融性基体を使用して電池を組み立てた場合、その
5 容量には不満足な点が残されていた。

そこで、本発明の第一の目的は高容量かつ高電圧を有する二次電池を提供するにある。

本発明の他の目的は長期に亘つて充放電が可能で、かつ安全性に優れた二次電池を提供するにある。

10 本発明の更に他の目的は製造が容易な二次電池を提供するにある。

本発明の更に他の目的は以下の説明から明らかにされよう。

本発明者らは、上記の目的及び利益を達成するためには、正極に金属酸化物を、負極にポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用い、かつ、電池内のリチウム量を適切に制御することが重要であることが分
15 つた。

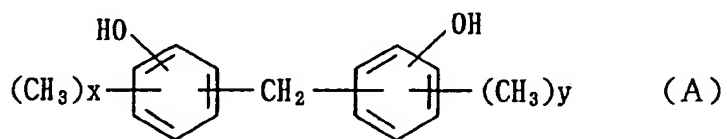
さらに詳細に述べると、本発明によれば、上記の目的及び利益は、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液を備えた有機電解質電池であつて、

- (1) 正極が金属酸化物を含むものであり、
- 20 (2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（以下PAS）であり、
- (3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mA

h / g 以上である、

ことを特徴とする有機電解質電池によつて達成されることが分つた。

本発明における芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例え
 5 ば、フェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類が好適である。例えば、下記式 (A)、



10 (ここで、x および y はそれぞれ独立に、0、1 又は 2 である)

で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、或いはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの内、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

本発明における芳香族系縮合ポリマーとして、上記のフェノール性水
 15 酸基を有する芳香族炭化水素化合物の 1 部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えば、キシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもでき、また、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもできる。また、フラン
 20 樹脂も好適である。

また、アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができるが、ホルムアルデヒドが好適である。フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型又はレゾール型或はそれらの混合物のいずれであつてもよい。

本発明における不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理する事により得られ、特公平1-44212号公報（米国特許第4,601,849号、EP67444）、特公平3-24024号公報（米国特許第4,615,960号、EP149497）等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は全て用いることができ、例えば、次のようにして製造することもできる。

該芳香族系縮合ポリマーを、例えば窒素、アルゴンの如き非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、400℃～800℃の適当な温度まで徐々に加熱する事により、水素原子／炭素原子の原子比（以下H／Cと記す）が0.50～0.05、好ましくは0.35～0.10の不溶不融性基体を得ることができる。

また、特公平3-24024号公報（USP4,615,960、EP149497）等に記載されている方法で、600m²/g以上のBET法による比表面積を有する、不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化する。かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気（真空も含む）中で、350℃～800℃の温度まで、好ましくは400℃～750℃の適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸等によつて十分に洗浄することにより、上記H／Cを有し、かつ、例えば600m²/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折（CuK α ）によれば、メイン・ピークの位置は2 θ で表して24°以下に存在し、また該メイン・ピークの他に41～46°の間にブロードな他のピークが存在する。

すなわち、上記不溶不融性基体は芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングできることから電池用活物質として有用である。

- 5 H/C が 0.50 を越える場合、芳香族系多環構造が充分に発達していないため、リチウムのドーピング、脱ドーピングがスムーズに行うことができず、電池を組んだ時、充放電効率が低下する。また、 H/C が 0.05 以下の場合、本発明の電池の容量が低下し好ましくない。

本発明の負極は上記不溶不融性基体（以下PAS）より成り、実用的
10 には粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にあるPASをバイ
ンダーで成形したものを用いる事が望ましい。

バインダーとしては、フッ素系バインダーが好ましく、更にはフッ素
原子／炭素原子の原子比（以下、 F/C と記す）が 1.5 未満 0.75 以
上であるフッ素系バインダーが好ましく、特に、 F/C の原子比が 1.
15 3 未満 0.75 以上の含フッ素ポリマー系バインダーが好ましい。

上記フッ素系バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、
フッ化ビニリデン－3フッ化エチレン共重合体、エチレン－4フッ化エ
チレン共重合体、プロピレン－4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、
更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いるこ
20 とができる。ポリフッ化ビニリデンの場合、 F/C は 1 であり、フッ化
ビニリデン－3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモ
ル分率が 50% の時、80% の時それぞれ F/C は 1.25、1.1 とな
り、更にプロピレン－4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンの
モル分率が 50% の時、 F/C は 0.75 となる。中でも、ポリフッ化

ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が50%以上のフッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用的にはポリフッ化ビニリデンが好ましい。

これらバインダーを用いた場合、PASの有するリチウムのドーブ能
5 (容量)を充分に利用することができる。

本発明の有機電解質電池の正極としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xFeO_2 等の Li_xMyO_z (Mは複数の原子価をとりうる金属、二種以上の金属でも良い)の一般式で表され得る、リチウムを電気化学的にドーブ、脱ドーブが可能なリチウム含有
10 金属酸化物、あるいはコバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属酸化物を用いる。特にリチウム金属に対し4V以上の電圧を有するリチウム含有酸化物が好ましい。中でも、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物が好ましい。

本発明における正極は、上記金属酸化物、及び必要に応じて導電材、
15 バインダーを加え成形したものであり、導電材、バインダーの種類、組成等は適宜設定すればよい。

導電剤の種類は、金属ニッケル等の金属粉末でもよいが、例えば、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素系のものが特に好ましい。混合比は活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2~40%加えるのが適当である。
20

また、バインダーの種類は、後述の本発明にて用いる電解液に不溶のものであればよく、例えば、SBR等のゴム系バインダー、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂が好ましく、その混合比は20%以

下とするのが好ましい。

本発明に用いる正極、負極の電極形状は、目的とする電池により、板状、フィルム状、円柱状、あるいは、金属箔上に成形するなど、種々の形状をとることが出来る。特に、金属箔上に正極又は負極を膜状又は板状に成形したものは集電体一体電極として、種々の電池に応用できることから好ましい。

本発明の電池は、上記PASを負極に用い、かつ電池内に含まれるリチウム量を適切に制御する事により従来の電池に比べ、容量を大幅に向上することができる。

10 本発明において電池内の総リチウム量とは正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム、負極由来のリチウムの総計である。

正極由来のリチウムとは、電池組立時、正極に含まれるリチウムであり、該リチウムの一部もしくは全部は、外部回路から電流を通ずる操作（充電等）により、負極に供給される。また、電解液由来のリチウムとは、セパレーター、正極、負極等に含まれる電解液中のリチウムである。また、負極由来のリチウムとは、本発明の負極PASに担持されているリチウムである（正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム以外のリチウムである）。

リチウムを負極PASに担持させる方法は特に限定しないが、例えば、電池を組む前に予めリチウム金属を対極とした電気化学セルにて予め負極PASにリチウムをドーブしたのち電池を組む方法、リチウム金属を負極PASに張りつける等の方法で電池内にて負極PASとリチウム金属を導通させておき、該電池内でリチウムをPASにドーブする等の方法等が挙げられる。

本発明において電池内の総リチウム量は、負極PASに対し500mAh/g以上、好ましくは600mAh/g以上であり、500mAh/g未満の場合、容量が十分に得られない。

また、本発明における負極由来のリチウムは負極PASに対し100
5 mAh/g以上、好ましくは150mAh/g以上であり、100mAh/g未満の場合、たとえ総リチウム量が負極PASに対し500mAh/g以上であつたとしても十分な容量が得られない。

本発明における正極由来のリチウム、電解液由来のリチウムは上記条件を満たしていればよいが、正極由来のリチウムが負極PASに対し3
10 00mAh/g以上であること、すなわち正極由来のリチウムが負極PAS 1g当り300mAh以上であることが好ましい。

また正極にリチウム含有酸化物を用いる場合は、負極由来のリチウムは負極PASに対して600mAh/g以下にすることが有利である。

本発明に用いる電解液を構成する溶媒としては非プロトン性有機溶媒
15 が用いられる。非プロトン性有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられ、更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上の混合液も
20 用いることができる。

また、上記の混合又は単一の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質のいずれでも良い。このような電解質としては、例えばLiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、又はLiHF₂等が挙げられる。

上記の電解質及び溶媒は十分に脱水された状態で混合され、電解液とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/ℓ以上とするのが好ましく、通常0.2～1.5モル/ℓとするのが更に好ましい。

- 5 電池外部に電流を取り出すための集電体としては、例えば、炭素、白金、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、銅等を用いることが出来、箔状、ネット状の集電体を用いる場合、電極を集電体上に成形することにより集電体一体型電極として用いることもできる。

- 次に図面により本発明の実施態様の一例を説明する。図1は本発明に係る電池の基本構成説明図である。図1において、(1)は正極であり、(2)は負極である。(3)、(3')は集電体であり、各電極及び外部端子(7)、(7')に電圧降下を生じないように接続されている。
- (4)は電解液であり、ドーピングされうるイオンを生成し得る前述の化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解されている。電解液は通常液状であるが漏液を防止するためゲル状又は固体状にして用いることもできる。
- 15 (5)は正負両極の接触を防止する事及び電解液を保持する事を目的として配置されたセパレーターである。

- 該セパレーターは、電解液或は電極活物質等に対し、耐久性のある連通気孔を有する電子伝導性のない多孔体であり、通常ガラス繊維、ポリエチレン或はポリプロピレン等からなる布、不織布或は多孔体が用いられる。セパレーターの厚さは電池の内部抵抗を小さくするため薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、強度等を勘案して決定される。
- 20 正負極及びセパレーターは電池ケース(6)内に実用上問題が生じないように固定される。電極の形状、大きさ等は目的とする電池の形状、性

能により適宜決められる。

本発明の電池形状は上記基本構成を満足する、コイン型、円筒型、角形、箱型等が挙げられ、その形状は特に限定されない。

以上説明したとおり、本発明の有機電解質電池の特徴及びadvantages

- 5 は、負極にPAS、正極に金属酸化物を用い、かつ電池内のリチウム量、負極PAS由来のリチウム量の両者を適切に制御した、高容量かつ高電圧の電池である。

本発明の有機電解質電池の基本的な特徴は、以上説明したとおり、電池内に含まれる総リチウム量を500mAh/g以上とし、かつ負極由
10 来のリチウム量を100mAh/g以上に制御することであるが、さらに、本発明の好ましい態様を述べると以下のとおりである。

- (1) 本発明の電池は、以上述べたとおり、電池内に含まれるリチウム量を適切に制御すると共に、負極に用いられるPASの細孔構造を以下に述べるように制御することにより従来の電池に比べ、容量を大幅に
15 向上することができる。

本発明におけるPASへの窒素ガス吸着量は以下のようにして測定することができる。即ち、ディスクミルで粉碎した平均粒径15μmのPAS粉体0.035gを定容装置（湯浅アイオニクス製、オートソーブー1）のサンプルセルに入れ、液体窒素温度77°Kにおいて窒素ガスを吸着させる。得られる吸着等温線から、吸着ガス層厚みt（Å）に対して吸着ガス量（cc/g）をプロットする。t（Å）としては以下の式（1）を用いる。

$$t(\text{\AA}) = \left(\frac{13.99}{\log(P/P_0) + 0.034} \right)^{1/2} \quad (1)$$

(ここで P/P_0 は窒素ガスの相対圧力)

本発明においては、負極に用いられるPASの細孔構造を、上記の窒素吸着等温線から得られる、窒素吸着厚み10 Åにおける吸着ガス量が100 cc/g以下、特に80 cc/g以下となるように制御することが好適である。

本発明においてPASへの窒素吸着厚み10 Åにおける吸着ガス量が100 cc/gを超えた場合、容量が十分に得られない。

本発明においては、さらに電池内の総リチウム量は、負極PASに対し500 mAh/g以上、好ましくは600 mAh/g以上であり、500 mAh/g未満の場合、容量が十分に得られない。

また、本発明における負極由来のリチウム量は負極PASに対し100 mAh/g以上、好ましくは150 mAh/g以上であり、100 mAh/g未満の場合、たとえ総リチウム量が負極PASに対し500 mAh/g以上であつたとしても十分な容量が得られない。

本発明における正極由来のリチウム、電解液由来のリチウムは上記条件を満たしていればよいが、正極由来のリチウムが負極PASに対し300 mAh/g以上であることが好ましい。

(2) 次に本発明の第2の好適な態様について述べる。

本発明においては、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子/炭素原子の原子比が0.5~0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(以下PASという)の粉体(例えば粒状、粉末状、短繊維状等)を、バインダー、好ましくはフッ素系バインダーで成形したものを、負極として用いることが好適であることは、既に述べたとおりである。

かくして、本発明の負極は上記不溶不融性基体（P A S）粉体の成形物であり、粉末状、粒状等の成形しやすい形状にあるP A S粉体をバイ
ンダーで成形したものをを用い、該粉体のP A Sの平均粒径は $20\mu\text{m}$ 以下であり、かつ50%径を $2\mu\text{m}$ とした時、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有
5 する粒子が全体に対し体積比で10%以上であり、かつ $4\mu\text{m}$ 以上の
粒径を有する粒子が全体に対し体積比で10%以上であるもの、さらに
好ましくは、50%径を $2\mu\text{m}$ とした時、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有す
る粒子が全体に対し体積比で20%以上であり、かつ $4\mu\text{m}$ 以上の粒
径を有する粒子が全体に対し体積比で10%以上であるもの、特に好ま
10 しくは、50%径を $2\mu\text{m}$ とした時、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒
子が全体に対し体積比で20%以上であり、かつ $4\mu\text{m}$ 以上の粒径を
有する粒子が全体に対し体積比で20%以上であるものが有利である。
本発明において、粒体は粒度分布が広く、平均粒径が $20\mu\text{m}$ を越えな
いことが、高容量な電池を得るために有利である。平均粒径が $20\mu\text{m}$
15 を越える場合、あるいは平均粒径は $20\mu\text{m}$ 以下であつたとしても、5
0%径を $2\mu\text{m}$ とした時、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子が全体に
対し体積比で10%未満であつたり、 $4\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する粒子
が全体に対し体積比で10%未満である場合、得られる電池の容量が低
くなり好ましくない。

20 ここで、平均粒径とは、体積平均径であり、50%径とは、積算分布
曲線の50%に相当する粒子径である（下記文献を参照されたい）。

久保輝一郎他編「粉体理論と応用」第450～453頁（昭和54年
5月12日丸善（株）発行）

該粉体のP A Sは、例えば、芳香族系ポリマーの成型体を熱処理する

事によつて得られる不溶不融性基体を、粉碎することにより得ることができる。粉碎方法としては、特に限定されるものではないが、衝撃、摩擦の両粉碎機構を兼ね備えた粉碎機、例えば、ポットミル、振動ミルの様なボールミルを用いると効率的である。また、場合によつては、得られた粉末を分級すること、更には異なつた粒度分布を有するPAS粉を、
2種以上混合する事によつても得られる。

本発明の負極に用いるバインダーとしては、既に述べたとおり、フッ素系バインダーが好ましく、更にはフッ素原子／炭素原子の原子比（以下、F／Cと記す）が1.5未満0.75以上であるフッ素系バインダーが好ましく、特に、1.3未満0.75以上のフッ素系バインダーが好ましい。

上記フッ素系バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体、エチレンー4フッ化エチレン共重合体、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。

本発明の負極は、既に述べたとおり、前記PASの粉体を、バインダーで成形したものであるが、該負極の気孔率は、25℃においてプロピレンカーボネートを含浸する事により求められ、40%以下であるものが好ましい。気孔率が40%を越える場合、上記の様にPASの粒度を、制御したとしても、電池とした場合、十分な容量が得にくい。

本発明で用いる前記負極の気孔率は、上記のとおり40%以下が好適であるが、本発明者らの経験によれば、意外にも、負極の気孔率が25%程度になつても高容量の電池が得られる。この事実に照らしてみると、

負極の気孔率は20%程度であつてもよいと思われる。

(3) 以下に本発明の第3の好適な態様について述べる。

本発明の有機電解質電池の負極としては、

負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子／炭素原子
5 の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不
融性基体(PAS)を熱可塑性バインダーを用いて、金属箔上に成形し
た後、該熱可塑性バインダーの融点以上で加熱処理したものが好適であ
る。

この熱可塑性バインダーとしては、既に述べたとおり、含フッ素ポリ
10 マーバインダー、特にフッ素原子／炭素原子の原子比が1.5未満0.7
5 以上である含フッ素系ポリマー、特にポリフッ化ビニリデンが好適で
ある。

これらバインダーを用いた場合、PASの有するリチウムのドーブ能
(容量)を充分に利用することができる。

15 本発明の負極は、前記PASをバインダーで成形したのち、該バイ
ンダーの融点以上で加熱処理する場合、加熱処理の方法は、特に限定され
ないが、非酸化性雰囲気下、融点より5℃から100℃高い温度範囲で
行うのが好ましい。加熱処理を行わない場合、例えば、金属箔上に成形
した負極PASに、リチウム金属を対極とした電気化学セルにて予めリ
20 チウムをドーブしたのち電池を組む場合、電極の曲げ強度が弱くなる、
電極のはがれが生じやすくなり、更には組み立てた電池の内部抵抗が上
昇するなどして、十分な容量が得にくくなる。

本発明において、ポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(P
AS)を熱可塑性バインダー、好ましくは含フッ素系ポリマーバインダ

- ーを用いて、金属箔上に成形するには、例えば、上記不溶不融性基体と、上記含フッ素系ポリマーと、溶媒又は分散媒とを、充分に混合し成形する。含フッ素系ポリマーの割合は不溶不融性基体の形状、粒度、目的とする電極の強度、形状などにより異なるが、不溶不融性基体に対し重量
- 5 で好ましくは2%から50%、更に、好ましくは5%から30%である。
- 溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなど、上記含フッ素系ポリマーが溶解可能な溶媒が好ましい。上記混合物において、上記含フッ素系ポリマーが完全に溶解していても、一部のみが溶解していても、特に問題はないが、
- 10 含フッ素系ポリマーが完全に溶解していることが、均質な電極を得るうえで好ましい。また、上記混合物の粘度は溶媒の量により制御することができ、例えば高粘度に調整した混合物をシート状にローラー等を用いて成形したり、低粘度に調整した混合スラリーを金属箔上に塗布、乾燥、必要に応じてプレスすることにより例えば100 μ m以下の極薄電極を
- 15 得ることもできる。特に、優れた可とう性を求める場合、塗布成形法が望ましい。

- 本発明に用いる正極、負極の電極形状は、目的とする電池により、板状、フィルム状、円筒状、あるいは、金属箔上に成形するなど、種々の形状をとることが出来るが、特に、金属箔上に成形したものは集電体
- 20 体電極として、種々の電池に応用できることから好ましい。

(4) 次に本発明の第4の好適な態様について述べる。

本発明の有機電解質電池においては、さらに、

- i) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子/炭素原子の原子比が0.5~0.05であるポリアセン系骨格構造を有する

不溶不融性基体（PAS）であり、

ii) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上であり、かつ、

5 iii) 負極由来のリチウムを、電池組立前にPASにあらかじめ担持させたもの、

を使用することが好適である。

本発明における負極由来のリチウムとは、本発明の負極PASに担持されているリチウムである（正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム
10 ム以外のリチウムである）。

本発明の上記の好ましい態様において、リチウムを負極PASに担持させる方法としては、電池を組む前に予め負極PASにリチウムを担持することが出来れば、特に限定されないが、例えば、リチウム金属を対極とした電気化学セルにて、一定電流を通電する事により、あるいは定
15 電圧を印加する事により、予め負極PASにリチウムを担持させる事ができる。電池組み立てた後、負極PASにリチウムを担持させた場合、例えば、リチウム金属を負極PASに張りつける等の方法で電池内にて負極PASとリチウム金属を導通させておき、該電池内でリチウムをPASにドーピングする等の方法を取る場合、実用電池としての容量を低下さ
20 せるだけでなく、電池の内部抵抗が上昇する等により、好ましくない。

この場合においても、本発明において電池内の総リチウム量は、負極PASに対し500mAh/g以上、好ましくは600mAh/g以上であることが有利であり、500mAh/g未満の場合、容量が充分に得られない。

また、本発明における負極由来のリチウムは負極PASに対し100
mA h/g以上、好ましくは150 mA h/g以上であり、100 mA
h/g未満の場合、たとえ総リチウム量が負極PASに対し500 mA
h/g以上であつたとしても十分な容量が得られない。また、正極にリ
チウム含有酸化物を用いる場合においては、既に述べたとおり、負極由
5 来のリチウムは負極PASに対し600 mA h/g以下にすることが、
実用的である。

本発明における正極由来のリチウム、電解液由来のリチウムは上記条
件を満たしていればよいが、正極由来のリチウムが負極PASに対し3
10 00 mA h/g以上であることが好ましい。

次に図面により本発明のさらに他の実施態様の一例を説明する。図2
は本発明に係る電池の基本構成説明図である。図2において、(1)は
正極であり、(2)は負極である。(3)、(3')は集電体であり、
電極は該集電体の上に成形されている。リード端子(10)、(10')
15 は電圧降下を生じないように集電体に接続されており、その一端は、電
池ケース(6)、トップ蓋(9)に接続される。(5)は電解液が含浸
されたセパレーターであり、該電解液には、ドーピングされうるイオン
を生成し得る前述の化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解されている。
電解液は通常液状であり、セパレーターに含浸されるが、セパレーター
20 なしに、漏液を防止するためゲル状又は固体状にして用いることもでき
る。(8)は正負両極の接触(電池ケースとトップ蓋)を阻止する事を
目的として配置された絶縁パッキンである。

該セパレーターは、電解液或は電極活物質等に対し、耐久性のある連
通気孔を有する電子伝導性のない多孔体であり、通常ガラス繊維、ポリ

エチレン或はポリプロピレン等からなる布、不織布或は多孔体が用いられる。セパレーターの厚さは電池の内部抵抗を小さくするため薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、強度等を勘案して決定される。正負極及びセパレーターは電池ケース（６）内に実用上問題が生じない
5 ように固定される。電極の形状、大きさ等は目的とする電池の形状、性能により適宜決められる。

本発明の電池形状は上記例示の、円筒型に限定されるものではなく、コイン型、角形、箱型等が挙げられ、その形状は特に限定されない。

（５） 次に本発明の第５の好適な態様について述べる。

10 本発明においては、既に述べたとおり、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えており、

（１） 正極が金属酸化物を含み、

（２） 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子／炭素原子の原子比が $0.5 \sim 0.05$ であるポリアセン系骨格構造を有する

15 不溶不融性基体（PAS）を含むものであり、

（３） 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が 500 mAh/g 以上であり、かつ負極由来のリチウムが 100 mAh/g 以上である、

有機電解質電池を製造する場合、上記の負極由来のリチウムを、Li
20 金属の電位以下の電位を負極に印加することにより電気化学的に担持させることが好適である。

本発明において、既に述べたとおり、電池内の総リチウム量とは正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム、負極由来のリチウムの総計である。

正極由来のリチウムとは、電池組立時、正極に含まれるリチウムであり、該リチウムの一部もしくは全部は、外部回路から電流を通ずる操作（充電等）により、負極に供給される。また、電解液由来のリチウムとは、セパレーター、正極、負極等に含まれる電解液中のリチウムである。

- 5 また、負極由来のリチウムとは、本発明の負極PASに担持されているリチウムである（正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム以外のリチウムである）。

本発明において、リチウムを負極PASに担持させる方法は、電池を組む前に例えば、リチウム金属を対極とした電気化学セルにて、一定電
10 流を通電する事、あるいは、定電圧を印加する事、あるいはその組み合わせにより、予め負極PASにリチウムを担持させる事ができる。

本発明においては、この負極PASにリチウムを予め担持させるに当たっては、負極PASにリチウム金属電位に対して、少なくとも、一回、リチウム金属電位以下の電位を印加することが特に有利である。印加す
15 る電圧は、目標とする負極由来のリチウム量、PAS、電極の種類、形状、電解セルの種類、形状により異なるが、リチウム金属電位に対して、0mVから-1000mVが好ましく、更に好ましくは-10mVから-300mVである。重要な事は、リチウム金属が電析しない様な電位でかつより低い電圧を選択することが肝要であり、場合によつては、最
20 初、リチウム金属電位以下の電位で、リチウムを担持させ、徐々に電圧を上昇させ、最終的に正の電位で終了する方法、あるいは、最初、正の電位で担持させ、後にリチウム金属電位以下の電位で担持させる事もできる。

本発明において電池内の総リチウム量は、負極PASに対し500m

A h / g 以上、好ましくは 600 m A h / g 以上であり、500 m A h / g 未満の場合、容量が十分に得られない。

また、本発明における負極由来のリチウムは負極 P A S に対し 100 m A h / g 以上、好ましくは 150 m A h / g 以上であり、100 m A h / g 未満の場合、たとえ総リチウム量が負極 P A S に対し 500 m A h / g 以上であつたとしても十分な容量が得られない。また、正極にリチウム含有酸化物を用いる場合においては、負極由来のリチウムは負極 P A S に対し 600 m A h / g 以下にすることが、実用的である。

本発明における正極由来のリチウム、電解液由来のリチウムは上記条件を満たしていればよいが、正極由来のリチウムが負極 P A S に対し 300 m A h / g 以上であることが好ましい。

(6) さらに、本発明の第6の好適な態様を以下に述べる。

本発明においては、前記(4)で述べた負極由来のリチウムを、電池組立前に P A S にあらかじめ担持させるに当つて、負極由来のリチウムをリチウム塩の環状カーボネート溶媒溶液を用いて電気化学的に担持させる事が特に好適である。

ここで、リチウム塩とは、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等リチウムイオンを生成しうる電解質であり、環状カーボネート溶媒とは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の単一溶媒、あるいは、2種以上の混合溶媒を用いることができる。上記の電解質及び溶媒は十分に脱水された状態で混合され、電解液とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも 0.1 モル / l 以上とするのが好ましく、通常 0.2 ~ 1.5 モル / l とするのが更に好ましい。予め負極 P A S にリチウ

ムを担持することが出来れば、特に限定しないが、例えば、上記電解液を用い、リチウム金属を対極とした電気化学セルにて、一定電流を通電する事により、あるいは定電圧を印加する事により、予め負極 P A S にリチウムを担持させる事ができる。

- 5 以上説明した本発明によれば、製造が容易で、しかも高容量かつ高電圧を有する二次電池として使用可能な有機電解質電池が提供される。

さらに、本発明の有機電解質電池は、長期にわたって充放電が可能で、かつ安全性に優れた二次電池を提供する。

- また、本発明の前記の第 1、第 2、第 3、第 4、第 5 及び第 6 の好適
10 な態様を 1 つ又はそれ以上組み合わせることにより殊に高容量の二次電池が提供される。

また、本発明の前記第 3 及び第 4 の好適な態様は、内部抵抗が低く、かつ高容量の二次電池を提供するので有利である。

- さらに、本発明の前記第 5 の好適な態様は、本発明の上記高容量かつ
15 高電圧の二次電池をより容易に製造することを可能とする利点を有する。

以下本発明を実施例について説明する。しかし、以下の実施例は本発明の態様を具体的に説明するためのものであつて、本発明は以下の実施例に何ら制限されたり、又は拘束されるものではない。

- なお、添付図面第 1 図に示した本発明に係る電池の基本構成は以下の
20 とおりである。

- 1 正極
- 2 負極
- 3、3' 集電体
- 4 電解液

- 5 セパレーター
- 6 電池ケース
- 7、7' 外部端子

また、添付第2図に示した本発明に係る電池の基本構成は以下のとお

5 りである。

- 1 正極
- 2 負極
- 3 集電体（正極）
- 3' 集電体（負極）
- 10 8 絶縁パツキン
- 5 セパレーター
- 6 電池ケース
- 9 トップ蓋
- 10 端子（正極）
- 15 10' 端子（負極）

実施例1

厚さ0.5mmのフェノール・ホルムアルデヒド樹脂成形板をシリコ
ニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で10℃/時間の速度で昇温し、6
50℃まで熱処理し、不溶不融性基体（PASと記す）を合成した。か
20 くして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより平均粒径
15μmのPAS粉体を得た。H/C比は0.22であつた。

次に上記PAS粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10
重量部をN,N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液10
0重量部とを十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをア

ブリケーターを用い厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔（負極集電体）上に塗布し、加熱、乾燥し、プレスし厚さ $110\mu\text{m}$ のPAS負極を得た。

- 市販の LiCoO_2 （ストレム社製）100部、グラファイト5部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN,N-ジメチルホルム
- 5 アミド90重量部に溶解した溶液50重量部を十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをアブリケーターを用い厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔（正極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし、厚さ $150\mu\text{m}$ の正極1を得た。

- 上記負極をリチウムを対極とし、電解液にプロピレンカーボネートと
- 10 ジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、1モル/lの濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用い、定電流（一時間当たり、負極PASに 30mAh/g のリチウムを担持させるような電流を設定）にて負極PASあたり 150mAh/g 、 200mAh/g 、 300mAh/g のリチウムをドーピングし担持させた（負極由来のリチウム）。それ
- 15 ぞれ負極1、2、3とした。

- 上記正極と、負極1、2、3（いずれも $1\times 1\text{cm}^2$ ）とを用い、図1のような電池を3種類組み立てた。セパレーターとしては、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリプロピレンセパレーターを用いた。また電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液
- 20 に、1モル/lの濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は表1に示す。

上記電池に 0.25mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 4.3V になるまで充電し、続いて 0.25mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 2.5V になるまで放電した。この $4.3\text{V}-2.5\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3

回目の放電において、体積容量 (mA h / c c) にて評価した。体積基準としては、電極体積、セパレーター体積、集電体体積の総計を用いた。結果を下記表 1 に示す。

表 1

正 極	負 極	電池内の総 リチウム量 (mA h / g)	負極由来の リチウム量 (mA h / g)	体積容量 (mA h / c c)
1	1	890	150	131
1	2	940	200	141
1	3	1040	300	155

実施例 2

実施例 1 と同様の方法で厚さ 100 μ m、200 μ m、の正極を得た。それぞれ正極 2、正極 3 とした。

負極 2 と組み合わせ、実施例 1 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。結果を下記表 2 に示す。

表 2

正 極	負 極	電池内の総 リチウム量 (mA h / g)	負極由来の リチウム量 (mA h / g)	体積容量 (mA h / c c)
2	2	680	200	121
3	2	1190	200	146

比較例 1

実施例 1 と同様の方法で厚さ 260 μ m の正極 4 を得た。負極にはリチウムを予め担持させない負極 4 を用いた。正極 1、3、4 と負極 4 と

を組み合わせ実施例 1 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。
結果を表 3 に示す。

表 3

正 極	負 極	電池内の総 リチウム量 (mA h / g)	負極由来の リチウム量 (mA h / g)	体 積 容 量 (mA h / c c)
1	4	740	0	95
3	4	990	0	104
4	4	1350	0	105

- 10 負極由来のリチウム量が 0 の場合、総リチウム量をいくら増やしても、
十分な容量が得られなかった。

比較例 2

- 実施例 1 において、予め担持させるリチウム量を 50 mA h / g とし
て負極 5 を得た。正極 1 と組み合わせ、実施例 1 と同様の方法で電池を
15 組み、体積容量を評価した。結果を表 4 に示す。

表 4

正 極	負 極	電池内の総 リチウム量 (mA h / g)	負極由来の リチウム量 (mA h / g)	体積容量 (mA h / c c)
1	5	790	50	103

20

電池内の総リチウム量が充分であつても、負極由来のリチウム量（本
実施例では予めドーブしたリチウム）が少ないと十分な容量が得られな
かった。

- (1) 以下に本発明の第 1 の好適な態様の実施例を示す。

実施例 3

キシレン樹脂（リグナイト社製）50重量部と、ノボラック（昭和高分子社製）50重量部、キシレンスルホン酸0.1重量部を100℃で加熱してキシレン変成ノボラック樹脂を得た。該樹脂100重量部にヘキサメチレンテトラミン10重量部を混合、粉砕したものを熱プレスにより成形板に成形した。

該キシレン変成ノボラック樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で10℃/時間の速度で昇温し、650℃まで熱処理し、不溶不融性基体（PASと記す）を合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより平均粒径15μmのPAS粉体を得た。H/C比は0.22であつた。該PAS粉体の窒素吸着厚み10Åにおける吸着ガス量は29cc/gであつた。

次に上記PAS粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN,N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液100重量部とを十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをアプリケーションターを用い厚さ10μmの銅箔（負極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし厚さ110μmのPAS負極を得た。

市販のLiCoO₂（ストレム社製）100部、グラファイト5部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部、N,N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液50重量部を十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをアプリケーションターを用い厚さ20μmのアルミ箔（正極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし厚さ165μmの正極5を得た。

上記負極をリチウムを対極とし、電解液にプロピレンカーボネートと

ジエチルカーボネートの1:1(重量比)混合液に、1モル/ℓの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用い、定電流(一時間当たり、負極PASに30mAh/gのリチウムを担持させるような電流を設定)にて負極PASあたり150mAh/g、200mAh/g、300mAh/gのリチウムをドーピングし担持させた(負極由来のリチウム)。それぞれ負極6、7、8とした。上記正極と、負極6、7、8(いずれも1×1cm²)とを用い、図1のような電池を3種類組み立てた。セパレーターとしては、厚さ25μmのポリプロピレンセパレーターを用いた。また電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1(重量比)混合液に、1モル/ℓの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は表5に示す。

上記電池に0.25mA/cm²の定電流で電池電圧が4.3Vになるまで充電し、続いて0.25mA/cm²の定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電した。この4.3V-2.5Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電において、体積容量(mAh/cc)にて評価した。体積基準としては、電極体積、セパレーター体積、集電体体積の総計を用いた。結果を表5に示す。

表 5

負極	吸着厚み10Åでの窒素吸着量(cc/g)	電池内の総リチウム量(mAh/g)	負極由来のリチウム量(mAh/g)	体積容量(mAh/cc)
6	29	990	150	151
7	29	1020	200	157
8	29	1130	300	171

実施例 4

実施例 3 において P A S 原料の組成をキシレン樹脂 3 0 重量部、ノボ
ラック 7 0 重量部、及びキシレン樹脂 1 0 重量部、ノボラック 9 0 重量
部に変えたものを負極に用いた。これらの負極 P A S あたり 3 0 0 m A
5 h / g のリチウムをドーピングし担持させ、それぞれ負極 9、負極 1 0
とした。

実施例 3 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。結果を表
6 に示す。

表 6

1 0

負極	吸着厚み 1 0 Å での窒素吸着量 (cc / g)	電池内の 総リチウム量 (mAh / g)	負極由来の リチウム量 (mAh / g)	体積容量 (mAh / cc)
9	6 0	1 1 3 0	3 0 0	1 6 2
1 0	8 3	1 1 3 0	3 0 0	1 5 1

1 5

比較例 3

実施例 3 において P A S 原料の組成をキシレン樹脂 3 0 重量部、ノボ
ラック 7 0 重量部に変えたものを負極に用いた。これらの負極のうち 1
つにはリチウムを予め担持させず、もう 1 つには負極 P A S あたり 5 0
2 0 m A h / g のリチウムをドーピングし担持させ、それぞれ負極 1 1、1
2 とした。

実施例 3 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。結果を表
7 に示す。

表 7

負極	吸着厚み 10 Å での窒素吸着量 (cc/g)	電池内の 総リチウム量 (mAh/g)	負極由来の リチウム量 (mAh/g)	体積容量 (mAh/cc)
11	60	820	0	109
12	60	870	50	120

比較例 4

実施例 3 において、PAS 原料の組成をノボラック 100 重量部とヘキサメチレンテトラミン 10 重量部としたもの、及び粉末レゾール（昭和
 10 高分子株式会社製「レジトップ」）のみを原料としたものを用いて負極を作成した。これらの負極 PAS あたり 300 mAh/g のリチウムをドーピングし担持させ、それぞれ負極 13、14 とした。

実施例 3 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。結果を表
 15 8 に示す。

表 8

負極	吸着厚み 10 Å での窒素吸着量 (cc/g)	電池内の 総リチウム量 (mAh/g)	負極由来の リチウム量 (mAh/g)	体積容量 (mAh/cc)
13	120	1140	300	130
14	132	1120	300	131

(2) 以下に本発明の第 2 の好適な態様の実施例を示す。

実施例 5

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で10℃/時間の速度で昇温し、650℃まで熱処理し、不溶不融性基体(PASと記す)を合成した。H/C比は0.22であった。かくして得られたPAS板をアルミナ性ポットミルで粉碎時間を変
 える事により、表9に示す粒度分布を有するPAS粉体(No.1、
 No.2、No.3、No.4)を得た。粒度分布は、得られた粉体を水中に超音波を用い分散させた後、レーザー回折式粒度分布測定装置を用い測定した。

表 9

PAS 粉体 No.	電 極 原 料 粉 体				電 極	
	平均 粒 径 (μm)	50%径 (μm) 2a	粒径a以下 の粒子 (%)	粒径4a以上 の粒子 (%)	負極 No.	気孔率 (%)
1	10.2	9.5	26	14	15	38
2	6.0	4.3	28	28	16	33
3	3.6	2.4	31	25	17	29
4	2.6	1.6	23	27	18	30

次に上記PAS粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10
 重量部をN,N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液10
 0重量部とを十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをア
 プリケーターを用い厚さ10 μm の銅箔(負極集電体)上に塗布し、乾
 燥、プレスし厚さ110 μm のPAS負極を得た。該負極の気孔率は、
 25℃においてプロピレンカーボネートを含浸する事により求めた。使

用したプロピレンカーボネートの密度は、 1.20 g/cc （ピクノメータで測定）であった。結果を表9にまとめて示す。市販の LiCoO_2 （ストレム社製）100部、グラファイト5部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部、 N,N -ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液50重量部を十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをアプリーケーターを用い厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔（正極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし厚さ $160 \mu\text{m}$ 、 $180 \mu\text{m}$ の正極6、7を得た。

上記負極をリチウムを対極とし、電解液にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、1モル/ ℓ の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用い、定電流（一時間当り、負極PASに 30 mAh/g のリチウムを担持させるような電流を設定）にて負極PASあたり 300 mAh/g のリチウムをドーピングし担持させた（負極由来のリチウム）。

上記正極6、7を、電池内の総リチウム量が負極PASに対に対し約 1100 mAh/g となるように、負極15、16、17、18（いずれも $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ）と組み合わせ、図1のような電池を5種類組み立てた。セパレーターとしては、厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンセパレーターを用いた。また電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、1モル/ ℓ の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は表10に示す。

上記電池に 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 4.3 V になるまで充電し、続いて 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 2.5 V

になるまで放電した。この $4.3\text{ V} - 2.5\text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、体積容量 (mAh/cc) にて評価した。体積基準としては、電極体積、セパレーター体積、集電体体積の総計を用いた。結果を同じく表 10 に示す。

表 10

負極	正極	電池内の 総リチウム量 (mAh/g)	負極由来の リチウム量 (mAh/g)	体積容量 (mAh/cc)
15	6	1100	300	155
16	7	1170	300	173
17	7	1105	300	171
18	7	1120	300	168

実施例 6

実施例 5 と同様の方法で厚さ $240\text{ }\mu\text{m}$ 、 $210\text{ }\mu\text{m}$ 、 $200\text{ }\mu\text{m}$ の正極 8、9、10 を得た。実施例 5 と同様の方法で、負極 17 の負極由来のリチウム量を 0 mAh/g 、(比較) 150 mAh/g 及び 200 mAh/g (本発明) とし上記正極と組み合わせ、実施例 5 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。結果を表 11 に示す。

表 11

負極	正極	電池内の 総リチウム量 (mAh/g)	負極由来の リチウム量 (mAh/g)	体積容量 (mAh/cc)
17	8	1080	0	119
17	9	1095	150	148
17	10	1100	200	161

負極由来のリチウム量が0の場合、十分な容量が得られなかった。

比較例5

- 10 厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で10℃/時間の速度で昇温し、650℃まで熱処理し、PASを合成した。H/C比は0.22であった。かくして得られたPAS板をジェットミルを用いて、表4に示す粒度分布を有するPAS粉体(No. 5, No. 6, No. 7)を得た。実施例5と同様の方法で
- 15 負極(No. 19, No. 20, No. 21)を得、気孔率を求めた。結果を表12に示す。

表 12

PAS 粉体 No.	電 極 原 料 粉 体				電 極	
	平均 粒径 (μm)	50%径 (μm) 2a	粒径a以下 の粒子 (%)	粒径4a以上 の粒子 (%)	負極 No.	気孔率 %
5	22	21	24	22	19	38
6	8.5	7.7	4	6	20	46
7	2.5	2.1	12	9	21	45

実施例 5 と同様の方法で厚さ $150\ \mu\text{m}$ 、 $130\ \mu\text{m}$ の正極 11、12 を得た。以下上記 No. 19～21 の負極に $300\ \text{mAh/g}$ の負極由来のリチウムを実施例 5 と同様の方法で担持させ、実施例 5 と同様の評価をおこなった。結果を表 13 に示す。

表 13

負極	正極	電池内の総 リチウム量 (mAh/g)	負極由来の リチウム量 (mAh/g)	体積容量 (mAh/cc)
19	11	1090	300	116
20	12	1120	300	124
21	12	1100	300	126

比較例 6

実施例 5 の PAS No. 2 を用い、PAS 粉末 100 重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末 10 重量部を N,N-ジメチルホルムアミド 90 重量部に溶解した溶液 110 重量部とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをアプリケーターを用い厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔（負極集電体）上に塗布し、乾燥、厚さ $110\ \mu\text{m}$ の PAS 負極を得た。該負極の気孔率を 25°C においてプロピレンカーボネートを含浸することにより求められた。気孔率は、46% であった。

実施例 1 と同様の方法で厚さ $130\ \mu\text{m}$ の正極を得た。以下負極に $300\ \text{mAh/g}$ の負極由来のリチウムを実施例 5 と同様の方法で担持させ、実施例 5 と同様の評価をおこなった。体積容量は $131\ \text{mAh/g}$ であった。

(3) 以下に本発明の第 3 の好適な態様の実施例を示す。

実施例 7

厚さ 0.5 mm のフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で 10℃/時間の速度で昇温し、650℃まで熱処理し、不溶不融正基体 (PAS と記す) を合成した。かくして得られた PAS 板をボットミルで粉砕することにより平均粒径約 3 μm を得た。H/C 比は 0.22 であった。

次に上記 PAS 粉末 100 重量部と、融点が 172℃ のポリフッ化ビニリデン粉末 10 重量部を N,N-ジメチルホルムアミド 90 重量部に溶解した溶液 100 重量部とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをアブリケーターを用い厚さ 10 μm の銅箔 (負極集電体) 上に塗布し、乾燥、プレスし、両面に PAS を塗布した厚さ 210 μm の PAS 負極を得た。該 PAS 負極を真空下、100℃、160℃、190℃、220℃ で加熱処理し、負極 22、23、24、25 を得た。

市販の LiCoO₂ (ストレム社製) 100 部、グラファイト 5 部に對し、ポリフッ化ビニリデン粉末 10 重量部、N,N-ジメチルホルムアミド 90 重量部に溶解した溶液 50 重量部を十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをアブリケーターを用い厚さ 20 μm のアルミ箔 (正極集電体) 上に塗布し、乾燥、プレスし、両面に LiCoO₂ を塗布した厚さ 340 μm の正極を得た。

上記負極をリチウムを対極とし、電解液にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1:1 (重量比) 混合液に、1 モル/l の濃度に LiPF₆ を溶解した溶液を用い、定電流 (一時間当たり、負極 PAS に 30 mA h/g のリチウムを担持させるような電流を設定) にて負極 PAS あたり 300 mA h/g のリチウムをドーピングし担持させた

(負極由来のリチウム)。それぞれ負極 22、23、24、25とした。

上記正極 1、負極 22、23、24、25 (いずれも $4 \times 35 \text{ cm}^2$)
とを用い、図 2 のような円筒形電池を組んだ。セパレーターとしては、
厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンセパレーターを用いた。正極端子として
は厚さ $150 \mu\text{m}$ 、幅 5 mm のアルミニウム端子、負極端子としては正
極と同サイズのニッケルを用い、それぞれ、電極の端にとりつけた。ま
た、電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの
1 : 1 (重量比) 混合液に 1 mol/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液
を用いた。電池内の負極 PAS に対する総リチウム量はいずれも、 11
 70 mAh/g であった。ここで、 100°C 処理の負極 1 を用いた場合、
電極巻き取り時金属箔から電極がはがれ、電池にならなかった。

上記電池に 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 4.3 V になる
まで充電し、内部抵抗を測定したのち、続いて 0.25 mA/cm^2 の定
電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電した。この $4.3 \text{ V} - 2.5 \text{ V}$
のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、体積容量 (mAh/cc)
にて評価した。体積基準としては、電極体積、セパレーター体積、
集電体体積の総計を用いた。結果を表 14 に示す。

表 14

負極 番号	加熱処理 ($^\circ\text{C}$)	充電時内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	体積容量 (mAh/cc)
22	100	巻き取り時電極はがれ	
23	160	230	132
24	190	120	168
25	220	120	164

本発明の好ましい実施例である負極 24、25 は、負極 22、23 に比べ、内部抵抗が低く、体積容量が高い。

比較例 7

実施例 7 と同様の方法で厚さ $460\text{ }\mu\text{m}$ の正極 2 を得た。正極、負極のサイズは (いずれも $4 \times 30\text{ cm}^2$) とした。

負極由来のリチウムを 0 mAh/g として、負極 22、23、24、25 と組み合わせ、実施例 7 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。電池内の負極 P A S に対する総リチウム量はいずれも、 1090 mAh/g であった。結果を表 15 に示す。

表 15

負極 番号	加熱処理 ($^{\circ}\text{C}$)	充電時内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	体積容量 (mAh/cc)
22	100	230	99
23	160	225	101
24	190	160	116
25	220	155	118

(4) 以下に本発明の第 4 の態様の実施例を示す。

実施例 8

厚さ 0.5 mm のフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で $10^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の速度で昇温し、 650°C まで熱処理し、不溶不融性基体 (P A S) を合成した。かくして得られた P A S 板をディスクミルで粉砕することにより平均粒径約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の P A S 粉体を得た。H/C 比は 0.22 であった。

次に上記PAS粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN,N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液100重量部とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをアプリーケーターを用い厚さ10 μ mの銅箔（負極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし、両面にPASを塗布した厚さ210 μ mのPAS負極を得た。

市販のLiCoO₂（ストレム社製）100部、グラファイト5部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN,N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液50重量部を十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをアプリーケーターを用い厚さ20 μ mのアルミ箔（正極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし、両面にLiCoO₂を塗布した厚さ280 μ mの正極を得た。

上記負極をリチウムを対極とし、電解液にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用い、定電流（一時間当たり、負極PASに30mAh/gのリチウムを担持させるような電流を設定）にて負極PASあたり300mAh/gのリチウムをドーピングし担持させた（負極由来のリチウム）。

上記正極、負極（いずれも4 \times 35cm²）とを用い、図2のような円筒形電池を組んだ。セパレーターとしては、厚さ25 μ mのポリプロピレンセパレーターを用いた。正極端子としては厚さ150 μ m、幅5mmのアルミニウム端子、負極端子としては正極と同サイズのニッケルを用い、それぞれ、電極の端にとりつけた。また電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、

1 モル/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。電池内の負極 PAS に対する総リチウム量は、 1040 mAh/g であった。

上記電池に 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 4.3 V になるまで充電し、内部抵抗を測定したのち、続いて 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電した。この $4.3 \text{ V} - 2.5 \text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、体積容量 (mAh/cc) にて評価した。体積基準としては、電極体積、セパレーター体積、集電体体積の総計を用いた。結果を表 16 に示す。

比較例 8

10 実施例 8 と同様の方法で厚さ $380 \mu\text{m}$ の正極を得た。正極、負極のサイズは (いずれも $4 \times 30 \text{ cm}^2$) とした。

負極由来のリチウムを 0 mAh/g として、実施例 8 と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。電池内の負極 PAS に対する総リチウム量は、 1010 mAh/g であった。結果を表 16 に示す。

15 比較例 9

実施例 8 において、 300 mAh/g 量のリチウム金属 (約 $12 \mu\text{m}$) を、負極 PAS に、はりつけ、以下実施例 8 と同様の円筒型電池を 2 本組んだ。3 日間室温にて、放置後、1 本を分解したところ、完全にリチウム金属は無くなっていた。実施例 8 と同様にし、体積容量を評価した。

20 この電池の総リチウム量は 1040 mAh/g であった。結果を表 16 に示す。

負極由来のリチウム量が 0 の場合は十分な容量が得られず、電池内で負極由来のリチウムを担持させた場合、電池の内部抵抗が上昇し、電池容量が低下した。

実施例 9

実施例 8 において、リチウム金属（約 $200\ \mu\text{m}$ ）を、負極 P A S に、はりつけ、厚さ $2\ \text{mm}$ のポリプロピレン板に挟み、実施例 1 と同様の電
 解液中にて、負極由来のリチウムを担持させた。約 40 分間でリチウム
 5 金属を P A S 負極からはがしたところ、 $300\ \text{mAh/g}$ のリチウムを
 ドープすることができた。以下実施例 8 と同様の円筒型電池を組み、実
 施例 8 と同様にし、体積容量を評価した。この電池の総リチウム量は $1040\ \text{mAh/g}$ であった。結果を評価 16 に示す。

実施例 10

10 実施例 8 において、対局リチウム金属（約 $200\ \mu\text{m}$ ）と負極 P A S
 を短絡することにより、負極 P A S に、負極由来のリチウムを担持させ
 た。約 35 分間で $300\ \text{mAh/g}$ のリチウムをドープすることができ
 た。以下実施例 8 と同様の円筒型電池を組み、実施例 8 と同様にし、体
 積容量を評価した。この電池の総リチウム量は $1040\ \text{mAh/g}$ であっ
 15 た。結果を表 16 に示す。

表 16

負 極 番 号	負極由来 リチウム	負極由来リチウム量 (mAh/g)	体積容量 (mAh/cc)	内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)
実施例 8	組み立て前	300	151	160
比較例 8	組み立て前	0	98	200
20 比較例 9	組み立て後	300	117	360
実施例 9	組み立て前	300	149	150
実施例 10	組み立て前	300	153	150

(5) 以下に本発明の第 5 の好適な態様の実施例を示す。

実施例 11

厚さ 0.5 mm のフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で 10 °C / 時間の速度で昇温し、650 °C まで熱処理し、不溶不融性基体 (PAS と記す) を合成した。かくして得られた PAS 板をディスクミルで粉砕することにより平均粒径約 15 μ m の PAS 粉

5 体を得た。H / C 比は 0.22 であった。

次に上記 PAS 粉末 100 重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末 10 重量部を N, N-ジメチルホルムアミド 90 重量部に溶解した溶液 100 重量部とを十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをア

10 プリケーターを用い厚さ 10 μ m の銅箔 (負極集電体) 上に塗布し、乾燥、プレスし、両面に PAS を塗布した厚さ 210 μ m の PAS 負極を得た。

市販の LiCoO₂ (ストレム社製) 100 部、グラファイト 5 部に対し、ポリフッ化ビニリデン粉末 10 重量部、N, N-ジメチルホルム

15 アミド 90 重量部に溶解した溶液 50 重量部を十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをアプリケーターを用い厚さ 20 μ m のアルミ箔 (正極集電体) 上に塗布し、乾燥、プレスし、両面に LiCoO₂ を塗布した厚さ 280 μ m の正極を得た。

上記負極をリチウムを対極とし、電解液にプロピレンカーボネートと

20 ジエチルカーボネートの 1 : 1 (重量比) 混合液に、1 モル / l の濃度に LiPF₆ を溶解した溶液を用い、リチウム参照極を有する電解セルを組んだ。リチウム参照極に対して、PAS 負極が、+20 mV、0 mV、-20 mV、-50 mV、-100 mV となるように、定電圧を印加し、300 mA h / g (負極由来のリチウム) が担持できる時間を測

定した。結果を表 17 に示す。

上記正極 1、負極（いずれも $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ）とを用い、図 1 のような電池を組んだ。セパレーターとしては、厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンセパレーターを用いた。電池内の負極 P A S に対する総リチウム量は、
5 1040 mA h/g であった。

上記電池に 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 4.3 V になるまで充電し、続いて 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電した。この $4.3 - 2.5 \text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、体積容量 (mA h/cc) にて評価した。体積基準
10 としては、電極体積、セパレーター体積、集電体体積の総計を用いた。結果を表 17 に示す。

表 17

負極リチウム 印 加 電 圧	負極由来リチウム担持時間 (分)	体積容量 (mA h/cc)
+20 mV 比較	43 分 (リチウムの析出なし)	152
0 mV 本発明	29 分 (リチウムの析出なし)	153
-20 mV 本発明	24 分 (リチウムの析出なし)	149
-50 mV 本発明	20 分 (リチウムの析出なし)	152
-100 mV 本発明	16 分 (リチウムの析出なし)	150

比較例 10

実施例 11 において、リチウム金属（約 $200 \mu\text{m}$ ）を、負極 P A S に、はりつけ、厚さ 2 mm のポリプロピレン板に挟み、実施例 1 と同様

の電解液中にて、負極由来のリチウムを担持させた。約40分間でリチウム金属をPAS負極からはがしたところ、300mAh/gのリチウムをドープすることができた。負の電圧を印加した場合に比べ時間がかかる。

5 比較例11

実施例11において、対局リチウム金属(約200 μ m)と負極PASを短絡することにより、負極PASに、負極由来のリチウムを担持させた。約35分間で300mAh/gのリチウムをドープすることができた。負の電圧を印加した場合に比べ時間がかかる。

10 比較例12

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ窒素雰囲気下で10 $^{\circ}$ C/時間の速度で昇温し、1000 $^{\circ}$ Cまで熱処理し、炭素質材料を得た。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより平均粒径約13 μ mの炭素質材料粉末を得た。H/C
15 比は0.02であった。

該炭素質材料を実施例11と同様の方法で電極とし、負極由来のリチウムを、実施例11と同様の方法でリチウムを担持させた。+20mVの場合、担持にかかった時間は50分、0mVの場合、担持にかかった時間は45分であり-20mV、-50mV、-100mVを印加した
20 場合、負極炭素質材料上にリチウム金属が析出した。そのまま放置したところ、リチウム金属は約30時間後には消えていたが、負極由来のリチウムの担持方法として実用的であるとはいえない。

また、+20mVで作成した負極を用い実施例11と同様の電池を組み、評価したところ、3サイクル終了後、負極上に大量のリチウム金属

が析出していた。

(6) 以下に本発明の第6の好適な態様の実施例を示す。

実施例12

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入
5 れ窒素雰囲気下で10℃/時間の速度で昇温し、650℃まで熱処理し、
不溶不融性基体(PASと記す)を合成した。かくして得られたPAS
板をディスクミルで粉砕することにより平均粒径約15μmのPAS粉
体を得た。H/C比は0.22であった。

次に上記PAS粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10
10 重量部をN,N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液10
0重量部とを十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをア
プリケーターを用い厚さ10μmの銅箔(負極集電体)上に塗布し、乾
燥、プレスし、両面にPASを塗布した厚さ210μmのPAS負極を
得た。

15 市販のLiCoO₂(ストレム社製)100部、グラファイト5部に
対し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部、N,N-ジメチルホルム
アミド90重量部に溶解した溶液50重量部を十分に混合する事により
スラリーを得た。該スラリーをアプリケーターを用い厚さ20μmのア
ルミ箔(正極集電体)上に塗布し、乾燥、プレスし、両面にLiCoO₂
20 を塗布した厚さ280μmの正極を得た。

上記負極をリチウムを対極とし、電解液にプロピレンカーボネートと
ジエチルカーボネートに、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶
液を用い、定電流(一時間当たり、負極PASに30mAh/gのリチ
ウムを担持させるような電流を設定)にて負極PASあたり300mA

h/g のリチウムをドーピングし担持させた（負極由来のリチウム）。

上記正極、負極（いずれも $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ）とを用い、図1のような電池を組んだ。セパレーターとしては、厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンセパレーターを用いた。また電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1 : 1（重量比）混合液に、1 モル/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 1040 mAh/g であった。

上記電池に 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 4.3 V になるまで充電し、続いて 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電した。この $4.3 \text{ V} - 2.5 \text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電において、体積容量 (mAh/cc) にて評価したところ、 169 mAh/cc であった。体積基準としては、電極体積、セパレーター体積、集電体体積の総計を用いた。

比較例 13

負極由来のリチウムを、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1 : 1（重量比）混合液に、1 モル/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いる以外は実施例1と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価したところ、 155 mAh/cc であった。

実施例 13

負極由来のリチウムを、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの 1 : 1（重量比）混合液に、1 モル/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いる以外は実施例12と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価したところ、 167 mAh/cc であった。

実施例は比較例に対し、約1割容量が高い。

請求の範囲

1. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であつて、
 - (1) 正極が金属酸化物を含むものであり、
 - 5 (2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、
 - (3) 上記負極のポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体に対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、
- 10 かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上である、
ことを特徴とする有機電解質電池。
2. 負極がポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体とバインダーより成る成形体であり、バインダーがフッ素原子／炭素原子の原子比が1.5未満0.75以上である含フッ素系ポリマーである請求の範囲第1
- 15 項記載の有機電解質電池。
3. 含フッ素系ポリマーがポリフッ化ビニリデンである請求の範囲第2項記載の有機電解質電池。
4. リチウム含有金属酸化物を正極とするものである請求の範囲第1項記載の有機電解質電池。
- 20 5. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えており、
 - (1) 正極が金属酸化物を含むものであり、
 - (2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有す

る不溶不融性基体（PAS）であり、

（3） 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500 mA h / g 以上であり、かつ負極由来のリチウムが100 mA h / g 以上である、

5 有機電解質電池であつて、

該ポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（PAS）が、窒素吸着等温線から得られる、窒素吸着厚み10 Åにおける吸着ガス量が100 cc / g 以下であることを特徴とする有機電解質電池。

6. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒
10 溶液を備えており、

（1） 正極が金属酸化物を含むものであり、

（2） 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（PAS）であり、

15 （3） 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500 mA h / g 以上であり、かつ負極由来のリチウムが100 mA h / g 以上である、

有機電解質電池であつて、

20 該ポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（PAS）は、平均粒径20 μm以下であり、かつ50%径を2 a μmとした時、1 a μm以下の粒径を粒子が体積比で10%以上であり、かつ4 a μm以上の粒径を有する粒子が体積比で10%以上であり、かつ負極の気孔率が40%以下である、

ことを特徴とする有機電解質電池。

7. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えており、

(1) 正極が金属酸化物を含むものであり、

(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子
5 /炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、

(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500
mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上である、

10 有機電解質電池であつて、

該負極は、該ポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)
を熱可塑性バインダーを用いて、金属箔上に成形した後、該熱可塑性バインダーの融点以上で加熱処理したものである、
ことを特徴とする有機電解質電池。

15 8. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えており、

(1) 正極が金属酸化物を含むものであり、

(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子
/炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有
20 する不溶不融性基体(PAS)であり、

(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500
mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上である、

有機電解質電池であつて、

該負極由来のリチウムが、電池組立前にPASに予め担持させたものである、

ことを特徴とする有機電解質電池。

9. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えており、

(1) 正極が金属酸化物を含むものであり、

(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、

10 (3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上である、

有機電解質電池であつて、

負極由来のリチウムは、Li金属の電位以下の電位を印加することにより電気化学的に担持させたものである、

ことを特徴とする有機電解質電池。

10. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えており、

(1) 正極が金属酸化物を含むものであり、

20 (2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であつて、水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、

(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以

上である、

有機電解質電池であつて、

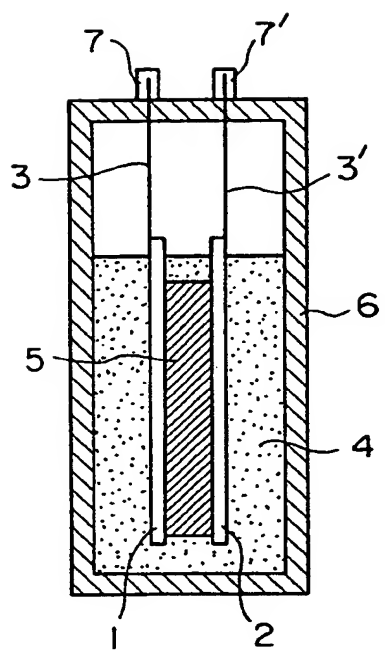
負極由来のリチウムをリチウム塩の環状カーボネート溶媒溶液を用いて電気化学的に担持させたものである、

5 ことを特徴とする有機電解質電池。

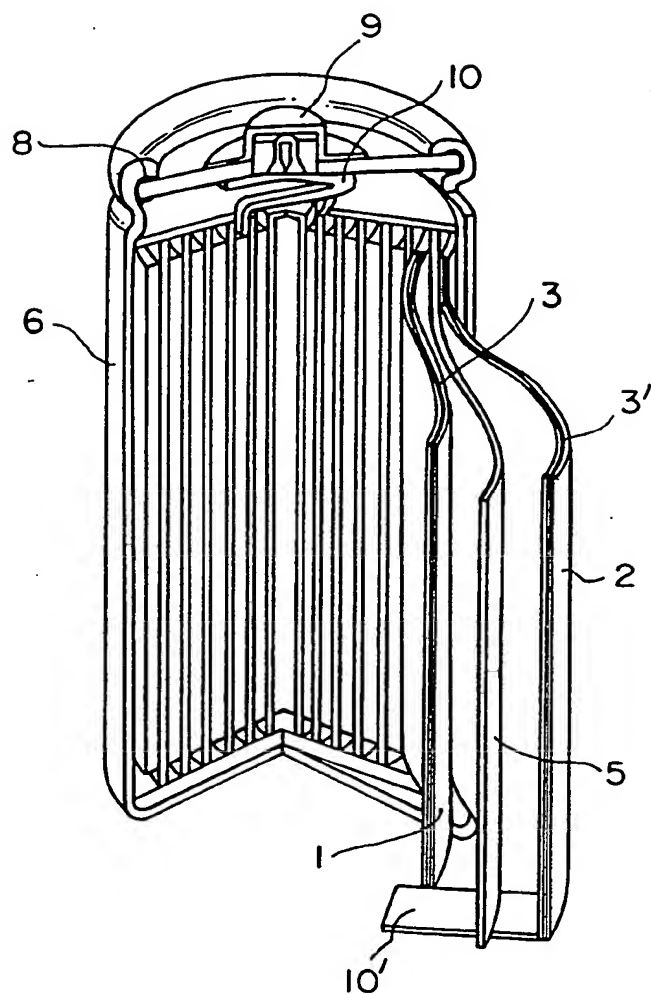
11. 負極がポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)とバインダーより成る成形体であり、バインダーがフッ素原子/炭素原子の原子比が1.5未満0.75以上である含フッ素ポリマーである請求の範囲第2項～第10項のいずれかによる有機電解質電池。

10 12. 負極がポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)とバインダーより成る成形体であり、バインダーである含フッ素系ポリマーがポリフッ化ビニリデンである請求の範囲第2項～第10項のいずれかによる有機電解質電池。

13. 正極が、リチウム含有金属酸化物である請求の範囲第2項～第1
15 0項のいずれかによる有機電解質電池。



第 1 図



第 2 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01M10/40, H01M4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ H01M10/36, 10/40, H01M4/02, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 4-206276 (Sanyo Electric Co., Ltd.), July 28, 1992 (28. 07. 92), Claim, line 1, lower part, right column, page 2 to line 2, upper part, left column, page 4, (Family: none)	1-12
Y	JP, A, 4-284374 (Sony Corp.), October 8, 1992 (08. 10. 92), Examples 1 to 5, tables 2, 3, lines 8 to 26, column 8, page 5, (Family: none)	1-12
Y	JP, A, 63-298963 (Toshiba Battery Co., Ltd.), December 6, 1988 (06. 12. 88), Line 10, upper part, right column to line 15, lower part, right column, page 4, (Family: none)	1, 2, 4, 8-11
Y	JP, A, 60-170163 (Kanebo Co., Ltd.), September 3, 1985 (03. 09. 85), Claim, lines 3 to 19, upper part, left column, page 6 & US, A, 4615960	1, 5-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 13, 1994 (13. 12. 94)

Date of mailing of the international search report

January 10, 1995 (10. 01. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01557

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 60-112264 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), June 18, 1985 (18. 06. 85), Line 1, upper part, left column to line 8, upper part, right column, page 3, line 4, upper part, left column to line 20, lower part, left column, page 5, (Family: none)	1, 4, 7-10
Y	JP, A, 3-252065 (Sony Corp.), November 11, 1991 (11. 11. 91), Claim, line 17, upper part, left column to line 16, upper right column, page 2, lines 1 to 8, upper part, right column, page 4, (Family: none)	2-4, 6, 8-13
Y	JP, A, 63-102166 (Mitsubishi Gas Chemical May 7, 1988 (07. 05. 88), Co., Inc.), Line 18, upper part, right column, page 2 to examples 1 to 3, line 8, upper part, left column, page 3, (Family: none)	1, 2, 5, 6, 8-11
Y	JP, A, 4-109553 (Mitsubishi Petrochemical Co., Inc.), April 10, 1992 (10. 04. 92), Line 19, upper part, right column, page 3 to line 10, lower part, left column, page 4, line 1, lower part, right column, page 5 to line 17, upper part, right column, page 6, (Family: none)	1, 4-10, 13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁶ H01M10/40, H01M4/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ³ H01M10/36, 10/40, H01M4/02, H01M4/62		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1993年 日本国公開実用新案公報 1971-1993年		
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 4-206276 (三洋電機株式会社), 28.7月.1992 (28.07.92), 特許請求の範囲及び第2頁下段右欄第1行-第4頁上段左欄 第2行 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP, A, 4-284374 (ソニー株式会社), 8.10月.1992 (08.10.92), 実施例1-5及び公報第5頁第8欄第8行-第26行, 表 2, 3 (ファミリーなし)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
13.12.94	10.01.95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 石井 淑久 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 63-298963 (東芝電池株式会社), 6. 12月. 1988 (06. 12. 88), 公報第4頁上段右欄第10行一同頁下段右欄第15行 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-11
Y	JP, A, 60-170163 (鐘紡株式会社), 3. 9月. 1985 (03. 09. 85), 特許請求の範囲, 公報第6頁上段左欄第3-19行 &US, A, 4615960	1, 5-10
Y	JP, A, 60-112264 (三洋化成工業株式会社), 18. 6月. 1985 (18. 06. 85), 公報第3頁上段左欄第1行一同頁上段右欄第18行, 第5頁 上段左欄第4行一同頁下段左欄第20行 (ファミリーなし)	1, 4, 7-10
Y	JP, A, 3-252065 (ソニー株式会社), 11. 11月. 1991 (11. 11. 91), 特許請求の範囲, 公報第2頁上段左欄第17行一同頁上右欄 第16行, 第4頁上段右欄第1-8行 (ファミリーなし)	2-4, 6, 8-13
Y	JP, A, 63-102166 (三菱瓦斯化学株式会社), 7. 5月. 1988 (07. 05. 88), 公報第2頁上段右欄第18行-第3頁上段左欄第8行, 実施 例1-3 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 8-11
Y	JP, A, 4-109553 (三菱油化株式会社), 10. 4月. 1992 (10. 04. 92), 公報第3頁上段右欄第19行-第4頁下段左欄第10行, 第 5頁下段右欄第1行-第6頁上段右欄第17行, (ファミリーなし)	1, 4-10, 13